

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-010849

(43)Date of publication of application : 15.01.2004

(51)Int.Cl. C08G 59/20
G02B 6/12

(21)Application number : 2002-169683

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 11.06.2002

(72)Inventor : TAKESUTE KIYOSHI
KASAI TAKASHI
FUJIGAMI WAKIFUMI

(54) CURING COMPOSITION FOR OPTICAL MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high molecular wave guide and a material for the same excellent in controllability of refractive index, transparency in transmitting wavelengths, heat resistance, moisture resistance, solvent resistance and flexibility.

SOLUTION: The material is a curing composition for optical materials and comprises a silicon-containing polymer and a curing catalyst as essential constituents. The polymer has epoxy groups, contains silicon atoms having at least three bonded oxygen atoms in its bonds, has Si-R groups (R expresses an alkyl, phenyl, an alkylphenyl, a phenylalkyl or the same members in which a part or all of hydrogen atoms are substituted with a halogen or deuterium), has no Si-OH and has 500-1,000,000 weight average molecular weight.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.04.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-10849

(P2004-10849A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 59/20	C08G 59/20	2H047
G02B 6/12	G02B 6/12 N	4J036

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2002-169683 (P2002-169683)	(71) 出願人	000000387
(22) 出願日	平成14年6月11日 (2002.6.11)		旭電化工業株式会社
			東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
		(74) 代理人	100057874
			弁理士 曾我 道照
		(74) 代理人	100110423
			弁理士 曾我 道治
		(74) 代理人	100071629
			弁理士 池谷 豊
		(74) 代理人	100084010
			弁理士 古川 秀利
		(74) 代理人	100094695
			弁理士 鈴木 憲七
		(74) 代理人	100111648
			弁理士 梶並 順

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学材料用硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、高分子材料に対して、新たに感光性を付与し、簡易かつ高速な導波路形成を可能とし、屈折率制御性、通信波長における透明性、耐熱性、耐湿性、耐溶剤性、可撓性に優れた高分子光導波路及びその材料を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、必須の構成成分として、エポキシ基を有し、少なくとも3つの結合元素が酸素原子であるケイ素原子を含み、Si-R基（Rは、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基若しくはフェニルアルキル基又はR中の水素原子の一部若しくは全部がハロゲン化若しくは重水素化された、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基若しくはフェニルアルキル基）を有し、Si-OH基を有さない、重量平均分子量500～100万のケイ素含有重合体及び硬化触媒を含有することを特徴とする光学材料用硬化性組成物である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

必須の構成成分として、エポキシ基を有し、少なくとも3つの結合元素が酸素原子であるケイ素原子を含み、 $\text{Si}-\text{R}$ 基（Rは、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基若しくはフェニルアルキル基又はR中の水素原子の一部若しくは全部がハロゲン化若しくは重水素化された、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基若しくはフェニルアルキル基）を有し、 $\text{Si}-\text{OH}$ 基を有さない、重量平均分子量500～100万のケイ素含有重合体及び硬化触媒を含有することを特徴とする光学材料用硬化性組成物。

【請求項 2】

エポキシ基を有する、アルコキシシラン及び／又はクロロシランの加水分解・縮合反応により、導入されたエポキシ基を有することを特徴とする請求項1に記載の光学材料用硬化性組成物。

10

【請求項 3】

シラン基（ $\text{Si}-\text{H}$ ）を有する、アルコキシシラン及び／又はクロロシラン、又はこれらの少なくとも一種の重合体と、ビニル基を有するエポキシ化合物とのヒドロシリル化反応により、導入されたエポキシ基を有することを特徴とする請求項1に記載の光学材料用硬化性組成物。

【請求項 4】

ビニル基（ $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ）を有する、アルコキシシラン及び／又はクロロシラン、又はこれらの少なくとも一種の重合体と、シラン基（ $\text{Si}-\text{H}$ ）を有するエポキシ化合物とのヒドロシリル化反応により、導入されたエポキシ基を有することを特徴とする請求項1に記載の光学材料用硬化性組成物。

20

【請求項 5】

ケイ素含有重合体が、加水分解性エステル化合物で処理されていることを特徴とする請求項1～4いずれか一項に記載の光学材料用硬化性組成物。

【請求項 6】

上記加水分解性エステル化合物が、オルト蟻酸エステル、オルト酢酸エステル、テトラアルコキシメタン、炭酸エステル及びそれらの組み合わせからなる群から選ばれることを特徴とする請求項5に記載の光学材料用硬化性組成物。

30

【請求項 7】

ケイ素含有重合体が、活性重水素化合物で処理した、ケイ素含有重合体であることを特徴とする請求項1～6いずれか一項に記載の光学材料用硬化性組成物。

【請求項 8】

上記活性重水素化合物が、重水又は重水素化アルコールであることを特徴とする請求項7に記載の光学材料用硬化性組成物。

【請求項 9】

ケイ素含有重合体が、ケイ素以外の原子として、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、リン、チタン、鉄、ジルコニウム、ニオブ、スズ、テルル、タンタル、ゲルマニウムからなる群から選ばれる原子を1種又は2種以上含有することを特徴とする請求項1～8いずれか一項に記載の光学材料用硬化性組成物。

40

【請求項 10】

請求項1～9いずれか一項に記載の光学材料用硬化性組成物を活性重水素化合物で処理した、光学材料用硬化性組成物。

【請求項 11】

請求項1～11いずれか一項に記載の光学材料用硬化性組成物を硬化させ形成した光導波路。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は光学材料用組成物に関する。詳しくは、種々の光学部品、光集積回路、光配線板

50

、光導波路等に利用できる光学材料用組成物及び光導波路に関する。

【0002】

【従来の技術】

光導波路は、例えば、基板の表面もしくは基板表面直下に、周囲よりわずかに屈折率の高い部分を作ることにより光を閉じ込め、光の合波・分波やスイッチングなどを行う特殊な光部品である。具体的には、通信や光情報処理の分野で有用な光合分波回路、周波数フィルター、光スイッチ又は光インターコネクション部品等が挙げられる。例えば、時間分割された信号を異なる波長において伝送するWDMシステムは、高度情報化社会に必要な高速大容量通信を実現できるシステムとして有望視されているが、このWDMシステムにおいてキーとなる光デバイスは、光源、光増幅器、光合分波器、光スイッチ、波長可変フィルター、波長変換器などが挙げられる。

10

【0003】

光導波路デバイスは、光ファイバー部品と比較して、精密に設計された導波回路を基に高機能をコンパクトに実現できること、量産が可能であること、多種類の光導波路を1つのチップに集積可能であること等の利点が挙げられる。

【0004】

従来、光導波路用としては、透明性に優れ光学異方性の小さい無機ガラスが主に用いられてきた。しかし、無機ガラスは重く破損し易く、生産コストが高い等の問題を有しており、最近では、無機ガラスの代わりに、 $1.3 - 1.55 \mu\text{m}$ 等の通信波長で透明な高分子材料を使って、光導波路部品を製造しようとする動きが活発化してきている。

20

光導波路用高分子としては、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂等を挙げることができる。

【0005】

光導波路材料として高分子を用いると以下の2点が特徴として考えられる。

第一に、高分子材料はスピンコート法やディップ法等による薄膜形成が容易であり、大面積の光学部品を作製するのに適している。成膜に際して高温での熱処理工程を含まないことから、石英等の無機ガラス材料を用いる場合に比べて、半導体基板やプラスチック基板等、高温での熱処理が困難な基板上に光導波路を作製できるという利点がある。更に、高分子の柔軟性や強靱性を生かしたフレキシブルな光導波路の作製も可能である。こうしたことから、光通信の分野で用いられる光配線板等の光導波路部品を、高分子光学材料を用いて大量・安価に製造できることが期待されている。

30

【0006】

第二に、一般的に高分子材料は石英等の無機ガラス材料に比べて屈折率の温度依存性定数(TO定数)がおおよそ1桁大きい。高分子材料のTO定数は、体積膨張の温度変化により支配されており、1桁大きいTO定数は高分子材料の柔軟性を反映した特徴である。このTO定数の高い高分子材料を用いると、消費電力の小さい熱光学スイッチや熱光学波長可変フィルターを作製することが可能になる。以上の2点は一般的に高分子が有する特徴であるが、光導材料に求められる特性は多岐に渡り、屈折率制御性は無論、透明性、耐熱性、光学等方性、加工性、耐湿性等の要求もクリアしなければならない。

【0007】

40

透明性に関しては、通信波長域とされる近赤外領域では、炭素-水素(ハイドロカーボン骨格など)、酸素-水素(水酸基など)の振動吸収の倍音が透明性を減少させる要因となっている。従って、重水素化物、フルオロカーボン、シロキサン骨格の導入などが試みられている。

耐熱性に関しては、剛直な骨格のポリイミド樹脂や堅牢なシロキサン骨格、熱や光による架橋構造などが採用されている。

光学等方性に関しては、芳香環など光学異方性のある成分が配向しないことが望ましい。但し、前述した耐熱性向上のための剛直または堅牢な骨格は分子の配向を促進させるため、通常、耐熱性と光学等方性とは相反する傾向にある。

加工性は、光導波路の場合は、主に、コア・クラッド構造の形成性を指す。高分子量の高

50

分子材料を溶液からスピコートする場合はインターミキシングが起こり易く、導波路加工性に問題が多い。一方、低分子のオリゴマーを成膜した後、それを光や熱で架橋するタイプは、架橋後の成膜したポリマーは溶媒に不溶化するので、インターミキシングを防ぐことができる。その結果、加工性に優れるものが多いという傾向がある。

【0008】

高分子光学材料は耐熱性又は耐湿性といった耐環境性の点で問題があるとされてきたが、近年、ベンゼン環などの芳香族基を含有させたり、或いは無機高分子を用いることにより耐熱性を向上させた材料が開示されている。高分子材料は上述のように薄膜作製や熱処理工程などに特徴をもっており、耐熱性や耐湿性といった問題も改善されつつある。

【0009】

以上のような要求特性に比較的近いものとして、ポリイミド樹脂とシリコン樹脂が挙げられる。シリコン樹脂に関しては、熱架橋シリコンを用いたデバイスが報告されている[渡辺ら、エレクトロニクス・レターズ、第33巻18号、p1547 (1997年)]。この熱架橋シリコンは、シルセスキオキサン構造を分子骨格とし、ラダー構造を有するため優れた耐熱性を示す。又、側鎖のフェニル基やアルキル基が疎水性であるため耐湿性が高い。側鎖に含まれるC-H結合の水素がハロゲンまたは重水素に置換されているためにC-H結合の伸縮または変角振動の倍音または結合音に起因する近赤外域における吸収が低減されている。

【0010】

熱架橋シリコン高分子を用いて、コア/クラッド構造からなる光導波路を作製する場合、精密に制御された屈折率差を有する少なくとも2種の材料が必要となる。その比屈折率差は一般的には0.1~5%の範囲である。例えば、シングルモード光ファイバーと導波光のモード径を合わせる場合、コア部の形状は8 μ m角の正方形、比屈折率差は0.3%であることが望ましい。

前記文献に記載の高分子光学材料においては、側鎖の異なる繰り返し単位を共重合することにより、屈折率の制御を行っている。例えば、高屈折率の側鎖としてフェニル基、低屈折率の側鎖としてメチル基等の直鎖状アルキル基が知られている。即ち、フェニル基側鎖のポリフェニルシルセスキオキサンをコア材料とした場合、フェニルシルセスキオキサンとメチルシルセスキオキサンとの共重合体をクラッド材料として用いることができる。

例えば、コア部断面形状が8 μ m角の正方形であるシングルモード光導波路をシリコン基板上に形成する場合、メタルクラッディングの影響を回避するために、下部クラッドとして15 μ m程度以上の膜厚が必要になる。ここで、メタルクラッディングとは下部クラッドの厚さが薄い場合にコア部を導波する光がシリコン基板へ引き込まれて、導波損失が顕著に大きくなることをいう。また、上部クラッドに関しても表面の塵または汚れ、外部からの応力等の影響がコア部を導波する光に及ばないようにするためには、上部クラッドとしてコア上面から8 μ m程度の膜厚が必要となる。実際、側鎖が全てフェニル基であるポリフェニルシルセスキオキサンを用いた場合には、硬化後の薄膜が硬いためクラックが入り易く、15 μ m程度以上の膜厚を信頼性よく得るのは困難であった。

しかし、フェニル基以外の側鎖を導入することにより、硬化後の薄膜の柔軟性を向上し、クラックの発生率を大幅に低減することができる。そのための側鎖として、従来、メチル基等の直鎖状アルキル基が知られていた。即ち、フェニル基に代えて側鎖の一部にメチル基等の直鎖状アルキル基を導入した場合、側鎖のアルキル基の含有量が増えるにつれて、硬化後の薄膜はより柔軟となりクラックの発生率が大幅に低減する。即ち、側鎖にメチル基等の直鎖状アルキル基を導入することは、ポリシルセスキオキサン系の架橋型高分子光学材料に、前記の屈折率制御性を与えると同時に、耐クラック性をも与えるものである。

【0011】

WDMシステムに用いられる1.55 μ m波長帯に関して、C-H結合の伸縮または変角振動の倍音または結合音に起因する光吸収が現れる場合があり、導波損失に大きな影響を及ぼす。例えば、メチル基の場合はC-H結合が1.52 μ m付近に、重水素化フェニルの場合にはC-D結合が1.50 μ m付近に、またO-H結合が1.55 μ m付近に現れ

10

20

30

40

50

ることが知られている。そこで、 $1.53 - 1.61 \mu\text{m}$ の通信波長において、透明性を向上させるためにC-H、C-D結合のHやDをフッ素に置換する方法が有効であることが知られている。

【0012】

また、熱架橋シリコンで光導波路の回路パターンを形成するには、リソグラフィー工程が必要であり、感光性樹脂を用いれば、直接露光により回路パターンが作製できる利点がある。感光性樹脂の反応基としては、エポキシ基やビニル基などが挙げられる。

エポキシ基は硬化により水酸基が生成し、これが通信波長の $1.55 \mu\text{m}$ 付近に出現するという欠点があるが、ビニル基に比べて、硬化収縮が少ない等の利点がある。エポキシ基を有するシリコン樹脂としては、特開平9-124793号公報にはグリシジルアルコール系エポキシ化剤により、エポキシ基を導入する方法が提案されている。ポリシルセスキオキサンを合成する手法としてはゾル・ゲル法がよく利用される。ゾル・ゲル法とは、前駆体分子の加水分解とそれに続く重縮合反応により、架橋した無機酸化物が低温で得られる反応である。この反応はpH変化によって行われることが一般的で、グリシジルアルコール系エポキシ化剤を用いる方法はpH変化を伴うため、シリコン樹脂の構造や分子量制御、更に生成物の安定性が問題となる。

【0013】

また、このゾル・ゲル法で得られる無機性素材は、短期間でゲル化するなど、保存安定性が悪いという問題がある。日本化学会誌、1998 (No. 9)、571 (1998)には、トリアルコキシアルキルシランのアルキル基の鎖長による縮合速度の相違に着目し、メチルトリメトキシシランの重縮合後に縮合速度の遅いトリアルコキシ長鎖アルキルシランを添加してポリシロキサン中のシラノール基を封止すること、更には、アルミニウム触媒を用いてメチルトリメトキシシランの縮合反応を行い所定の分子量に到達した時点でアセチルアセトンを添加して、反応系中で配位子交換を行い保存安定性の改良を試みている。しかしこれらの方法では保存安定性の改善は不十分であった。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

光導波路用の高分子材料への要求項目は多く、中には耐熱性と光学等方性のように、分子構造上相反する要求もあり、全ての条件を同時に満たす材料は極めて少ないという解決すべき課題がある。しかし、皆無ではなく、例えば、熱硬化シリコン樹脂のように、ラダー状シロキサン骨格による透明性と耐熱性の両立、ランダム熱架橋による光学等方性の確保、オリゴマーを成膜し熱架橋して溶媒不溶化することによるコア・クラッド構造形成の容易さを同時に満たす例もある。

【0015】

このように、光導波路材料として傑出した特性を有するシリコン樹脂ではあるが、加工性においては、コアリッジを作製する際に、ガラスや半導体などの無機材料と同様に、ドライエッチングプロセスにより、複数の工程で長時間の加工を要するという、まだ不十分な部分を有している。従って、光導波路用シリコン樹脂に関しては、一部の高分子系、即ち、光硬化性樹脂で既に実現されているように、光架橋し未反応部分を溶媒で洗い流す簡便な方法で直接コアリッジを作製できることが望まれる。

【0016】

通常、シリコンオリゴマーに光硬化性を付与する方法としては、光カチオン重合性を有するエポキシ基やビニルエーテル基、或いはラジカル重合性のアクリル基を、シリコンオリゴマー自体に共有結合で組み込む方法が用いられる。しかしながら、これらの方法では、シロキサン結合よりも架橋による側鎖間の結合が支配的となり、耐熱性等に問題が生じるばかりでなく、エポキシの場合は水酸基が、ビニルエーテルやアクリルの場合は炭化水素の比率が増えることによる導波損失増大が避けられない。更に、得られた硬化性組成物は、構造や分子量制御が不十分で、その結果、屈折率制御が不十分であったり、保存安定性に問題があった。

【0017】

10

20

30

40

50

本発明は、このような現状に鑑みてなされた光導波路用途に優れた光学材料用組成物に関し、その目的は、上記従来の課題を解決し、高分子材料に対して、新たに感光性を付与し、簡易かつ高速な導波路形成を可能とし、屈折率制御性、通信波長における透明性（光損失）、耐熱性、耐湿性、耐溶剤性、可撓性に優れた高分子光導波路及びその材料を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、上記課題を解決することができた。

即ち、本発明は、必須の構成成分として、エポキシ基を有し、少なくとも3つの結合元素が酸素原子であるケイ素原子を含み、 $\text{Si}-\text{R}$ 基（Rは、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基若しくはフェニルアルキル基又はR中の水素原子の一部若しくは全部がハロゲン化若しくは重水素化された、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基若しくはフェニルアルキル基）を有し、 $\text{Si}-\text{OH}$ 基を有さない、重量平均分子量500～100万のケイ素含有重合体及び硬化触媒を含有することを特徴とする光学材料用硬化性組成物を提供するものである。

また本発明は、エポキシ基を有するアルコキシシラン及び／又はエポキシ基を有するクロロシランの加水分解・縮合反応により、導入されたエポキシ基を有することを特徴とする前記光学材料用硬化性組成物である。

また本発明は、シラン基（ $\text{Si}-\text{H}$ ）を有するアルコキシシラン及び／又はシラン基（ $\text{Si}-\text{H}$ ）を有するクロロシラン、又はこれらの少なくとも一種の重合体と、ビニル基を有するエポキシ化合物とのヒドロシリル化反応により、導入されたエポキシ基を有することを特徴とする前記光学材料用硬化性組成物である。また本発明は、ビニル基（ $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ）を有するアルコキシシラン及び／又はビニル基（ $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ）を有するクロロシラン、又はこれらの少なくとも一種の重合体と、シラン基（ $\text{Si}-\text{H}$ ）を有するエポキシ化合物とのヒドロシリル化反応により、導入されたエポキシ基を有することを特徴とする前記光学材料用硬化性組成物である。

また本発明は、ケイ素含有重合体が、加水分解性エステル化合物で処理されていることを特徴とする前期光学材料用硬化性組成物である。

加水分解性エステル化合物は、オルト蟻酸エステル、オルト酢酸エステル、テトラアルコキシメタン、炭酸エステル及びそれらの組み合わせからなる群から選ばれることが好ましい。

また、ケイ素含有重合体は、活性重水素化合物で処理することが好ましい。

活性重水素化合物は、重水又は重水素化アルコールであることが好ましい。

ケイ素含有重合体は、ケイ素以外の原子として、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、リン、チタン、鉄、ジルコニウム、ニオブ、スズ、テルル、タンタル、ゲルマニウムからなる群から選ばれる原子を1種又は2種以上含有することが好ましい。

本発明の光学材料用硬化性組成物を前述の活性重水素化合物で処理することも好ましい。さらに、本発明は、前記光学材料用硬化性組成物を硬化させ形成した光導波路を包含する。

【0019】

【発明の実施の形態】

（ケイ素含有重合体）

まず本発明の光学材料用硬化性組成物の必須の構成成分であるケイ素含有重合体について説明する。

本発明で用いられるケイ素含有重合体はその構造中に、エポキシ基を有し、少なくとも3つの酸素原子に結合しているケイ素原子を有している。

さらに本発明で用いられるケイ素含有重合体は、その構造中に $\text{Si}-\text{R}$ 基を有しており、Rは、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基若しくはフェニルアルキル基又はR中の水素原子の一部若しくは全部がハロゲン化若しくは重水素化されている、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基若しくはフェニルアルキル基である。近赤外領域の透

10

20

30

40

50

明性の点から、R中の水素原子の一部若しくは全部がハロゲン化若しくは重水素化されていることが好ましい。ハロゲン化は、フッ素化が好ましく、具体的には、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、ペンタフルオロフェニル基等が好ましい。重水素化されている基としては、重水素化フェニル基が好ましい。

また本発明で用いられるケイ素含有重合体は、その構造中にSi-OH基を有さない。

また本発明で用いられるケイ素含有重合体の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で、500から100万であり、好ましくは1000から50万である。500より小さいと望ましい物性が得られず、100万より大きいと、やはり十分な物性が得られない。

本発明で用いられるケイ素含有重合体中、エポキシ基の数は、得られるケイ素含有重合体の分子量に依存し、特に限定されるものではないが、ケイ素含有重合体1分子当たり1個以上、最も多くてケイ素原子1個当たり1個である。

また、ケイ素含有重合体中のエポキシ基は、酸素原子を介さずにケイ素原子と結合していることが好ましい。

【0020】

また本発明のケイ素含有重合体は、ケイ素以外の原子として、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、リン、チタン、鉄、ジルコニウム、ニオブ、スズ、テルル、タンタル、ゲルマニウムからなる群から選ばれる原子を1種又は2種以上含有してもよく、特にホウ素、アルミニウム、リン、チタン、ジルコニウム、スズ、ゲルマニウムが好ましい。これら原子の導入には、アルコキシシランまたはクロロシランと、他の原子のアルコラートを併用して加水分解・縮合反応を行うか、他の原子の錯体で処理すればよい。

【0021】

(ケイ素含有重合体へのエポキシ基の導入方法)

(加水分解・縮合反応)

エポキシ基を有する、アルコキシシラン及び／又はクロロシランの加水分解・縮合反応により、ケイ素含有重合体へエポキシ基を導入することができる。

(ヒドロシリル化反応)

シラン基(Si-H)を有するアルコキシシラン及び／又はシラン基(Si-H)を有するクロロシラン、又はこれらの少なくとも一種の重合体と、ビニル基を有するエポキシ化合物(例えばビニルシクロヘキセンオキシド等)とのヒドロシリル化反応により、ケイ素含有重合体へエポキシ基を導入することができる。或いは、ビニル基(-CH=CH₂)を有するアルコキシシラン及び／又はビニル基(-CH=CH₂)を有するクロロシラン、又はこれらの少なくとも一種の重合体と、シラン基(Si-H)を有するエポキシ化合物とのヒドロシリル化反応により、導入することもできる。

より具体的には、シラン基(Si-H)を有する、アルコキシシラン及び／又はクロロシランの加水分解・縮合反応により得られた重合体と、ビニル基を有するエポキシ化合物とをヒドロシリル化反応に供することが好ましい。また、ビニル基(-CH=CH₂)を有する、アルコキシシラン及び／又はクロロシランの加水分解・縮合反応により得られた重合体と、シラン基を有するエポキシ化合物(例えばグリシドキシジメチルシラン)とを、ヒドロシリル化反応に供することにより導入することができる。

これらエポキシ基導入の方法はいずれを用いてもよく、併用してもよい。

【0022】

(ケイ素含有重合体の製造方法)

上述のように、本発明に使用するケイ素含有重合体は、アルコキシシラン及び／又はクロロシランの加水分解・縮合反応の際、エポキシ基を有する、アルコキシシラン及び／又はクロロシランを存在させることにより製造することができる。この場合、エポキシ基を有する、アルコキシシラン及び／又はクロロシランだけで加水分解・縮合反応を行ってもよいが、物性の点から、他のアルコキシシランと混合し、加水分解・縮合反応を行うことが好ましい。

また、本発明に使用するケイ素含有重合体は、アルコキシシラン及び／又はクロロシランの加水分解・縮合反応の際、シラン基を有するアルコキシシラン及び／又はシラン基を有

10

20

30

40

50

するクロロシランを存在させ、シラン基を有する重合体を形成し、その後、該重合体と、ビニル基を有するエポキシ化合物（例えばビニルシクロヘキセンオキシド等）とをヒドロシリル化反応に供し、製造することができる。

或いは、アルコキシシラン及び／又はクロロシランの加水分解・縮合反応の際、ビニル基を有するアルコキシシラン及び／又はビニル基を有するクロロシランを存在させ、ビニル基を有する重合体を形成し、その後、該重合体と、シラン基を有するエポキシ化合物とを、ヒドロシリル化反応に供し、製造することができる。

またシラン基（ $\text{Si}-\text{H}$ ）とビニル基（ $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ）のヒドロシリル化反応により、本発明で用いられるケイ素含有重合体を得る場合、白金触媒等の従来公知の触媒を使用してヒドロシリル化反応を行なえばよい。

10

ヒドロシリル化反応によって、ケイ素含有重合体へエポキシ基を導入するために用いるエポキシ化合物としては、エポキシ基とビニル基を有する化合物又はエポキシ基とシラン基を有する化合物であればよい。具体的には、ビニルシクロヘキセンオキシド、グリシドキシジメチルシラン等が挙げられる。

【0023】

本発明で用いられるケイ素含有重合体を得るための、アルコキシシランの加水分解・縮合反応は、いわゆるゾル・ゲル反応を行えばよく、そのようなゾル・ゲル反応として、無溶媒もしくは溶媒中で、酸又は塩基等の触媒で加水分解・縮合反応を行う方法が挙げられる。ここで用いる溶媒は、特に限定されず、具体的には、水、メタノール、エタノール、 n -プロパノール、イソプロパノール、 n -ブタノール、イソブタノール、 t -ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、トルエン等が挙げられ、これらの1種を用いることも、2種以上を混合して用いることもできる。

20

【0024】

上記アルコキシシランの加水分解縮合反応は、アルコキシシランが、水による加水分解により、シラノール基（ $\text{Si}-\text{OH}$ ）を生成し、この生成したシラノール基同士又はシラノール基とアルコキシ基が縮合することにより進む。この反応を進ませるためには、適量の水を加えることが好ましく、水は溶媒中に加えてもよく、触媒を水に溶解して加えてもよい。また、空気中の水分あるいは、溶媒中に含まれる微量の水分によっても加水分解反応は進む。

【0025】

30

上記加水分解・縮合反応で用いられる酸、塩基等の触媒は、加水分解・縮合反応を促進するものであれば、特に限定されず、具体的には、塩酸、リン酸、硫酸等の無機酸類；酢酸、 p -トルエンスルホン酸、リン酸モノイソプロピル等の有機酸類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア等の無機塩基類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン化合物類；テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等のチタンエステル類；ジブチル錫ラウレート、オクチル酸錫等の錫カルボン酸塩類；トリフルオロボロン等のホウ素化合物類；鉄、コバルト、マンガン、亜鉛等の金属の塩化物やナフテン酸塩あるいはオクチル酸塩等の金属カルボン酸塩類；アルミニウムトリスアセチルアセテート等のアルミニウム化合物等が挙げられ、これらの1種を用いることも、2種以上を併用することもできる。酸触媒を加えて、酸性下（ pH 7 以下）で反応を進ませた後、塩基触媒を加えて塩基性下（ pH 7 以上）で反応を行う方法が好ましい例として挙げられる。

40

【0026】

上記加水分解・縮合反応を行うときには、攪拌することが好ましく、また加熱することで反応を促進することができる。加水分解・縮合反応の順序は特に限定されず、例えば、エポキシ基を導入するために、エポキシ基を有するアルコキシシランを使用する場合、エポキシ基を有するアルコキシシランと他のアルコキシシランを両者混合して、加水分解・縮合反応を行ってもよく、単独で、ある程度加水分解・縮合反応を行った後、他を加えてさらに加水分解・縮合反応を行ってもよい。

アルコキシシラン以外にクロロシランを使用する場合もアルコキシシランと同様に加水分

50

解縮合反応を行なえばよい。

加水分解縮合反応で生成したケイ素含有重合体を得るためには、反応溶媒、水、触媒を除去すればよく、例えば、ブタノール等の溶媒を加えて溶媒抽出後、抽出溶媒を窒素気流下で減圧留去すればよい。

【0027】

また本発明で用いられるケイ素含有重合体は、アルコキシシラン、クロロシラン以外に、ケイ酸ナトリウムからナトリウムをイオン交換等で除去後、二酸化ケイ素の縮合物を利用することもできる。

【0028】

(アルコキシシラン、クロロシラン)

本発明で用いられるケイ素含有重合体の製造に使用されるアルコキシシランまたはクロロシランは、分子中に加水分解・縮合反応をするアルコキシ基を有するか、 $\text{Si}-\text{Cl}$ 基を有すればよく、具体的には、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメトキシメチルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス(β メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、 $N-\beta$ (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N-\beta$ (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン及びこれらの各アルコキシ基の代わりにクロル化物、さらには、これらのアルコキシ基以外の基の水素原子の一部又は全部がハロゲン化(特にフッ素化)、又は重水素化されているものが挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

特に近赤外領域の透明性の点から、一部または全部がハロゲン化(特にフッ素化)もしくは重水素化されているものを使用するのが好ましい。具体的には、重水素化フェニルトリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルトリエトキシシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン等が好ましく用いられる。またエポキシ基の導入のために、シラン基($\text{Si}-\text{H}$)、ビニル基($-\text{CH}=\text{CH}_2$)、ビニルシラン基($\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$)を有するものが好ましい。

【0029】

(エポキシ基を有するアルコキシシラン)

本発明で用いられるケイ素含有重合体でエポキシ基導入のために使用されるエポキシ基を有するアルコキシシランは、分子中にエポキシ基を持っていればよく、具体的には γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。これらのエポキシ基は、途中に酸素原子を介さずにケイ素原子に結合していることが好ましい。また、特に光硬化性の点から、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランが好ましい。

【0030】

(エポキシ基を有するクロロシラン)

本発明で用いられるケイ素含有重合体でエポキシ基導入のために使用されるエポキシ基を有するクロロシランは、分子中にエポキシ基を持っていればよい。

【0031】

(硬化触媒)

本発明の光材料用組成物は、さらに硬化触媒を必須の構成成分とする。以下に硬化触媒に

10

20

30

40

50

ついて説明する。

本発明で用いられる硬化触媒は、エポキシを硬化させる触媒であればよく、具体的には、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、m-フェニレンジアミン、p, p'-ジアミノジフェニルメタン、p, p'-ジアミノジフェニルスルホン、p, p'-ジアミノジフェニルエーテル、アニリン・BF₃、p-トルイジン・BF₃、o-トルイジン・BF₃、ジメチルアニリン・BF₃、N-メチルアニリン・BF₃、N-エチルアニリン・BF₃、N, N'-ジメチルアニリン・BF₃、N, N'-ジエチルアニリン・BF₃、エチルアミン・BF₃、n-ブチルアミン・BF₃、ピペリジン・BF₃、ジフェニルアミン・BF₃、o-ジメチルアミノメチルフェノール、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、トリエタノールアミン・ホウ酸塩などのアミン系硬化剤、ポリアミド樹脂、ジアセトンアクリルアミド錯体、ジシアンジアミドなどのアミド系硬化剤、無水フタル酸、トリメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、無水マレイン酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、ヘチルナジック酸無水物、無水グルタル酸、ピロメリット酸無水物、フェニレンービス（3-ブタン-1, 2-ジカルボン酸）無水物、テトラプロモフタル酸無水物などの酸無水物系硬化剤、フタルイミド、イミダゾール錯体などのその他の硬化剤などが挙げられる。

また光硬化をさせる場合の光硬化触媒としては、エネルギー線照射によりカチオン重合を開始させる物質を放出する物質であればよく、具体的にはアリールジアゾニウム塩、アリールヨードニウム塩、アリールスルホニウム塩、スルホニルアセトフェノン、アレンーイ

オン錯体等が挙げられる。これら硬化触媒は2種以上を併用することもできる。

硬化触媒は、ケイ素含有重合体に対して、0.05～5重量%含有することが好ましい。

【0032】

（架橋剤）

また、本発明の光学材料組成物には、必須の構成成分である、ケイ素含有重合体、硬化触媒のほかに、架橋剤として、従来公知のエポキシ化合物、エポキシオリゴマーまたはエポキシ樹脂を配合してもよく、ビスフェノール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、エポキシシリコーン樹脂、アルファオレフィンオキサイド、エポキシ化脂肪酸等エポキシ基を有する化合物なら制限はないが、本発明の光学材料用硬化性組成物を、光硬化させる場合には、脂環式エポキシ樹脂を用いることが好ましい。脂環式エポキシ樹脂の例としては、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルオクチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等が挙げられる。

これら架橋剤として使用されるエポキシ化合物の、本発明の光学材料用硬化性組成物中の量は、特に限定されないが、ケイ素含有重合体に対して0～50重量%が好ましい。

【0033】

（加水分解性エステル化合物処理）

また、本発明で用いられるケイ素含有重合体を、あるいはケイ素含有重合体を得るために行なった加水分解・縮合反応後の溶液を、そのまま或いは脱触媒処理を行ってから、トリメチルクロロシラン等のクロロシラン化合物、あるいは加水分解性エステル化合物で処理してもよい。特に加水分解性エステル化合物で処理することにより、ケイ素含有重合体中のシラノール基（Si-OH）を封止して、完全に無くすることができるため好ましい。

加水分解性エステル化合物の例としては、オルト蟻酸エステル、オルト酢酸エステル、テトラアルコキシメタン、炭酸エステルなどが挙げられ、これらの1種又は2種以上を使用すればよい。とりわけオルト蟻酸トリアルキルエステル、テトラアルコキシメタン等が好ましい。

加水分解性エステルでの処理方法は、ケイ素含有重合体又はケイ素含有重合体と溶媒との混合物又はケイ素含有重合体を含有する光学材料組成物に、過剰量の加水分解性エステルを加えればよく、その時攪拌、加熱をすることが好ましい。処理後、そのまま使用するか、或いは窒素気流下、加熱減圧して、未反応の加水分解性エステルを除去処理すればよい

。この処理によって、シラノール基がなくなり、保存安定性や透明性がよくなる。

【0034】

（活性重水素化合物処理）

また本発明では、本発明で用いられるケイ素含有重合体、本発明の光学材料用硬化性組成物又は本発明の光学材料用硬化性組成物に配合される架橋剤若しくはエポキシ化合物を活性重水素化合物で処理することが好ましい。

活性重水素化合物で処理することにより、近赤外領域の透明性を損なう原因である、ケイ素含有重合体中または光学材料用硬化性組成物中に存在するC-H結合、O-H結合等のHを重水素化でき、透明性を改善することができる。

重水素化合物の例としては、重水や重水素化メタノール、重水素化エタノール等の重水素化アルコール等が挙げられる。 10

【0035】

（光導波路）

本発明の光学材料用硬化性組成物は、熱硬化、光硬化ともに可能である。特に光硬化を行なうことにより、光導波路を簡便に作製できる。即ち、本発明の光学材料用硬化性組成物を所定のパターンで硬化させ光導波路を製造することが出来る。

例えば、光学材料用硬化性組成物を基板あるいはクラッド上に塗布し、位置合わせしてマスクを通してあるいは直接UV光照射し、照射していない部分を溶媒で溶解除去することにより導波路リッジパターンを形成する。

【0036】

光導波路の作製方法の例を具体的に述べる。図1（a）から（d）は本発明により光導波路を形成する工程を示す概略断面図である。

図1（a）に示すように、基板1上にクラッド部分形成用樹脂の層2を形成し、その上にコア部分形成用の紫外線硬化組成物の層3を形成する。次いで、図1（b）に示すように、コア部分形状のパターンを有するマスク4を紫外線硬化組成物の層3の上に被せ、マスク4を通してUV光5を照射する。これにより、紫外線硬化組成物の層3はコア部分6のみ硬化する。その後、紫外線硬化組成物の層3のうち、UV光の未照射部分を溶媒で溶解除去すると、図1（c）に示すようなコア部分6のリッジパターンが形成される。このコア部分6が埋め込まれるように、クラッド部分形成用樹脂の層2と同一の樹脂を塗布して、図1（d）に示すようなクラッド部分7を形成する。こうして作製された光導波路は、耐溶剤性に優れ、また用いた材料の複屈折が小さいために偏波依存性が小さく、かつ低導波損失で、耐熱性、耐湿性に優れている。 20 30

【0037】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。尚、実施例中の「部」や「%」は重量によるものである。

【0038】

合成例1：ケイ素含有重合体A

メチルトリエトキシシラン15部に0.032%リン酸水溶液14部を10℃にて混合攪拌した。更に、フェニルトリメトキシシラン9部、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン5.5部を加えて3時間攪拌した。続いて、水酸化ナトリウム水溶液にて反応液を中和後、30～50℃にて1.5時間反応した。反応後、オルトギ酸トリエチルを350部添加して130℃にて1時間攪拌後、吸着剤（協和化学工業製キョワード600S、以下同様）0.2部を加えて100℃にて処理した。吸着剤を濾過して除去後、100℃、5mmHgにて揮発成分を除去し、ケイ素含有重合体Aを得た。GPCによる分析の結果、重量平均分子量は5600であり、¹H-NMRによる分析の結果、シラノール基（Si-OH）は検出されなかった。 40 50

【0039】

合成例2：ケイ素含有重合体B

メチルトリエトキシシラン11部に0.032%リン酸水溶液23部を10℃にて混合攪 50

拌した。更に、重水素化フェニルトリメトキシシラン 3.1 部、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン 9.2 部を加えて 2 時間攪拌した。続いて、エタノール 9.9 部を加えてから水酸化ナトリウム水溶液にて反応液を中和後、30℃にて 15 分間反応した。反応後、オルトギ酸トリエチルを 5.90 部添加して 130℃にて 1 時間攪拌後、吸着剤 1.0 部を加え、100℃にて処理した。吸着剤を濾過して除去後、120℃、4 mmHg にて揮発成分を除去してから、トルエン 3.0 部とメタノール 5.70 部を加え 2 層分離した。上層を 120℃、4 mmHg にて揮発成分を除去し、ケイ素含有重合体 B を得た。GPC による分析の結果、重量平均分子量は 2600 であり、 $^1\text{H-NMR}$ による分析の結果、シラノール基 (Si-OH) は検出されなかった。

【0040】

合成例 3：ケイ素含有重合体 C

ジメチルジエトキシシラン 2.4 部に 0.032%リン酸水溶液 1.40 部を 10℃にて混合攪拌した。更に、フェニルトリメトキシシラン 2.40 部、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン 5.9 部を加えて 2 時間攪拌した。続いて、エタノール 5.70 部を加えてから水酸化ナトリウム水溶液にて反応液を中和後、トルエン 6.20 部加えて 70～120℃にて 10 時間反応した。反応後、オルトギ酸トリエチルを 3.700 部添加して 130℃にて 1 時間攪拌後、吸着剤を 6 部加え、100℃にて処理した。吸着剤を濾過して除去後、125℃、4 mmHg にて揮発成分を除去し、ケイ素含有重合体 C を得た。GPC による分析の結果、重量平均分子量は 8100 であり、 $^1\text{H-NMR}$ による分析の結果、シラノール基 (Si-OH) は検出されなかった。

【0041】

合成例 4：ケイ素含有重合体 D

ジメチルジエトキシシラン 9.2 部に 0.032%リン酸水溶液 5.6 部を 10℃にて混合攪拌した。更に、重水素化フェニルトリメトキシシラン 9.4 部、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン 2.3 部を加えて 2 時間攪拌した。続いて、エタノール 2.20 部を加えてから水酸化ナトリウム水溶液にて反応液を中和後、トルエン 2.40 部を加えて 70～80℃にて 3.5 時間反応した。反応後、オルトギ酸トリエチルを 1.460 部添加して 135℃にて 30 分間攪拌後、吸着剤を 2.0 部加え、100℃にて処理した。吸着剤を濾過して除去後、130℃、3 mmHg にて揮発成分を除去してから、トルエン 6.1 部とメタノール 5.50 部を加え 2 層分離した。下層を 120℃、5 mmHg にて揮発成分を除去し、ケイ素重合体 D を得た。GPC による分析の結果、重量平均分子量は 8900 であり、 $^1\text{H-NMR}$ による分析の結果、シラノール基 (Si-OH) は検出されなかった。

【0042】

合成例 5：ケイ素含有重合体 E

(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン 1.1 部に 0.032%リン酸水溶液 4.5 部を 10℃にて混合攪拌した。更に、重水素化フェニルトリメトキシシラン 7.3 部、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン 1.9 部を加えて 2 時間攪拌した。続いて、エタノール 1.7 部を添加後、水酸化ナトリウム水溶液にて反応液を中和後、トルエン 3.9 部を加えて 70～105℃にて 11 時間反応した。反応後、オルトギ酸トリエチルを 1.19 部添加し、130℃にて 1 時間攪拌後、吸着剤を 0.35 部加え、100℃にて処理した。吸着剤を濾過して除去後、120℃、3 mmHg にて揮発成分を除去してから、トルエン 6 部、メタノール 5.0 部を加え 2 層分離した。下層を 125℃、3 mmHg にて揮発成分を除去し、ケイ素含有重合体 E を得た。GPC による分析の結果、重量平均分子量は 4700 であり、 $^1\text{H-NMR}$ による分析の結果、シラノール基 (Si-OH) は検出されなかった。

【0043】

合成例 6：ケイ素含有重合体 F

(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン 4.8 部、0.032%リン酸水溶液 2.6 部、エタノール 6 部を 10℃にて混合攪拌した。更に、重水素化フェニルト

10

20

30

40

50

リメトキシシラン 2.4 部、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン 1.5 部を加えて 2 時間攪拌した。続いて、水酸化ナトリウム水溶液にて反応液を中和後、トルエン 24.5 部を加え、60~105℃にて 4 時間反応した。反応後、オルトギ酸トリエチルを 120 部添加して 130℃にて 1 時間攪拌後、吸着剤を 1.1 部加え、100℃にて処理した。吸着剤を濾過して除去後、120℃、3 mmHg にて揮発成分を除去してから、トルエン 6 部とメタノール 5.4 部を加え 2 層分離した。下層を 125℃、3 mmHg にて揮発成分を除去し、ケイ素含有重合体 E を得た。GPC による分析の結果、重量平均分子量は 36000 であり、 $^1\text{H-NMR}$ による分析の結果、シラノール基 (Si-OH) は検出されなかった。

【0044】

合成例 7：ケイ素含有重合体 G

ペンタフルオロフェニルトリエトキシシラン 9.9 部、0.032%リン酸水溶液 5.4 部、エタノール 5.4 部を 10℃にて混合攪拌した。更に、(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン 12 部を加えて攪拌後、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン 3.7 部を加えて 2 時間攪拌した。続いて、水酸化ナトリウム水溶液にて反応液を中和後、トルエンを 21.6 部加え、70℃~100℃にて 4 時間反応した。反応後、オルトギ酸トリエチルを 23.6 部添加して 130℃にて 1 時間攪拌後、吸着剤を 2.0 部加え 100℃にて処理した。吸着剤を濾過して除去後、120℃、5 mmHg にて揮発成分を除去してから、トルエン 2.0 部とメタノール 1.8 部を加え 2 層分離した。下層を 120℃、5 mmHg にて揮発成分を除去し、ケイ素含有重合体 G を得た。GPC による分析の結果、重量平均分子量は 5600 であり、 $^1\text{H-NMR}$ による分析の結果、シラノール基 (Si-OH) は検出されなかった。

【0045】

合成例 8：ケイ素含有重合体 H

重水素化フェニルトリメトキシシラン 12 部、ジメトキシメチルシラン 4.2 部、0.032%リン酸水溶液 9.0 部を 10℃にて混合攪拌した。続いて、エタノール 3.6 部を加えてから水酸化ナトリウム水溶液にて中和後、トルエン 3.9 部を加え、70~100℃にて 2 時間反応した。反応後、オルトギ酸トリエチルを 23.6 部添加して 130℃にて 1 時間攪拌後、吸着剤を 0.2 部加え 100℃にて処理した。吸着剤を濾過して除去後、120℃、4 mmHg にて揮発成分を除去した。得られた反応物の 8.0 部にトルエン 4.1 部、4-ビニル-1-シクロヘキセンオキサイド 3.3 部、触媒として白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体 0.0005 部を加えて 70℃にて 3 時間反応した。反応液にメタノール 200 部を加えて洗浄後、70℃、4 mmHg にて揮発成分を除去し、ケイ素含有重合体 H を得た。GPC による分析の結果、重量平均分子量は 5300 であり、 $^1\text{H-NMR}$ による分析の結果、シラノール基 (Si-OH) は検出されなかった。

【0046】

合成例 9：ケイ素含有重合体 I

重水素化フェニルトリメトキシシラン 12 部、メチルビニルジメトキシシラン 5.3 部、0.032%リン酸水溶液 9.0 部を混合し、10℃にて 2 時間攪拌した。続いて、エタノール 3.6 部を加えてから水酸化ナトリウム水溶液にて中和後、トルエン 3.9 部を加え、70~100℃にて 2 時間反応した。反応後、オルトギ酸トリエチル 23.6 部を加え、130℃にて 1 時間攪拌後、吸着剤 0.2 部を加え 100℃にて処理した。吸着剤を濾過して除去後、120℃、4 mmHg にて揮発成分を除去した。得られた反応物の 8.0 部にトルエン 4.1 部、グリシドキシジメチルシラン 3.6 部、触媒として白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体 0.0005 部を加えて 70℃にて 3 時間反応した。反応液にメタノール 200 部を加えて洗浄後、70℃、4 mmHg にて揮発成分を除去し、ケイ素含有重合体 I を得た。GPC による分析の結果、重量平均分子量は 8000 であり、 $^1\text{H-NMR}$ による分析の結果、シラノール基 (Si-OH) は検出されなかった。

【0047】

合成例 10：ケイ素含有重合体 J

(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン 8.2部、テトラエトキシゲルマン 1.3部、エタノール 50部、1.03%リン酸水溶液 4.5部を10℃にて混合攪拌した。更に、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン 1.8部を加えて2時間攪拌した。続いて、水酸化ナトリウム水溶液にて反応液を中和後、90℃にて1時間反応した。反応後、オルトギ酸トリエチルを120部加え、130℃にて1時間攪拌後、吸着剤 1.0部を加え100℃にて処理した。吸着剤をろ過して除去後、80℃、4~20 mmHgにて30分間揮発成分を留去し、ケイ素含有重合体Jを得た。GPCによる分析の結果、重量平均分子量は5000であり、 $^1\text{H-NMR}$ による分析の結果、シラノール基(Si-OH)は検出されなかった。

【0048】

＜光学材料用硬化性組成物（紫外線硬化性組成物）の調製＞

表1に示すように、各ケイ素含有重合体X部、エポキシ樹脂[3, 4-エポキシシクロヘキシルオクチル-3, 4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート]Y部、光硬化触媒[4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート] 0.15部を混合して、本発明の光学材料用硬化性組成物である、紫外線硬化性組成物を得た。

【表1】

光学材料用 硬化性組成物	ケイ素含有重合体	配合量(部)	
		X	Y
硬化性組成物1	ケイ素含有重合体A	7	3
硬化性組成物2	ケイ素含有重合体B	7	3
硬化性組成物3	ケイ素含有重合体C	7	3
硬化性組成物4	ケイ素含有重合体D	9	1
硬化性組成物5	ケイ素含有重合体D	9	1
硬化性組成物6	ケイ素含有重合体F	9	1
硬化性組成物7	ケイ素含有重合体G	10	-
硬化性組成物8	ケイ素含有重合体H	9	1
硬化性組成物9	ケイ素含有重合体I	9	1
硬化性組成物10	ケイ素含有重合体J	10	-

【0049】

＜屈折率＞

各光材料用硬化性組成物を酢酸プロピル、MIBK（メチルイソブチルケトン）、アセトン等の溶媒で希釈し、ガラス板上に膜厚が約10 μm になるようにスピンコートした。次いで、光量10 mW/cm²の紫外線を20秒間照射後、120℃にて30分間加熱して硬化させ、エリプソメーターを用い、He-Neレーザー633 nm、入射角60°にて屈折率を測定した。結果を表2に示す。

【0050】

＜光損失＞

厚さ1~5 mmのセルに、表1に示した光学材料用硬化性組成物[但し、この場合は、光硬化触媒4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネートの代わりに、熱硬化触媒2-ブチニルテトラメチレンスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート0.017部添加]を入れ、140℃にて2時間熱硬化後、セルから硬化物を取り出して近赤外吸収スペクトルを測定し、膜厚に対する吸光度の傾きから、光損失を算出した。波長1.3 μm 及び1.55 μm について表2に示す。

【0051】

<耐熱性（溶融はんだ浸漬試験）>

光損失の測定で作製した硬化物を、200℃の溶融はんだに1分間浸漬後の光損失の変化を測定した。結果を表2に示す。

【0052】

<耐湿度性>

光損失の測定で作製した硬化物を、75℃×90%RHにて7日間放置後の光損失の変化を測定した。結果を表2に示す。

【表2】

光学材料用 硬化性組成物	屈折率	光損失 (dB/cm)		耐熱性	耐湿性
		$\lambda=1.3\mu\text{m}$	$\lambda=1.55\mu\text{m}$		
硬化性組成物 1	1.507	0.29	1.00	変化なし	やや変化
硬化性組成物 2	1.517	0.20	0.58	//	//
硬化性組成物 3	1.522	0.24	0.70	//	//
硬化性組成物 4	1.530	0.1>	0.36	//	変化なし
硬化性組成物 5	1.514	0.1>	0.26	//	//
硬化性組成物 6	1.495	0.1>	0.19	//	//
硬化性組成物 7	1.484	0.1>	0.12	//	//
硬化性組成物 8	1.524	0.1>	0.32	//	//
硬化性組成物 9	1.522	0.1>	0.35	//	//
硬化性組成物 10	1.506	0.1>	0.1>	//	//

【0053】

<活性重水素化合物処理例1>

3, 4-エポキシシクロヘキシルオクチル-3, 4エポキシシクロヘキサンカルボキシレート10部に重水素化エタノール($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$)10部、クロロホルム100部を加え攪拌、更に無水硫酸ナトリウム20部を加え攪拌後、静置した。これをメンブランフィルターで濾過し、120℃、5mmHgにて揮発成分を除去した。

このエポキシ樹脂を、活性重水素化合物処理していないエポキシ樹脂に変える以外、前記硬化性組成物4と同様に作製し、硬化性組成物4-2を得た。硬化性組成物4-2を硬化させ、光損失を算出したところ、 $\lambda=1.3\mu\text{m}$ では0.1>dB/cm、 $\lambda=1.55\mu\text{m}$ では0.32dB/cmであった。

【0054】

<活性重水素化合物処理例2>

活性重水素化合物処理例1と同様に、硬化性組成物4を活性重水素化合物で処理し、硬化性組成物4-3を得た。

この硬化性組成物を硬化させ、光損失を算出したところ、 $\lambda=1.3\mu\text{m}$ では0.1>dB/cm、 $\lambda=1.55\mu\text{m}$ では0.28dB/cmであった。

【0055】

<回路パターン作製例>

シリコン基板をヘキサメチルジシラザンに浸漬してから90℃にて加熱処理した。このシリコン基板に前記硬化性組成物3をMIBKで希釈してスピコート法により20μmの厚さに積層し、光量10mW/cm²の紫外線を20秒間照射後、120℃にて30分間加熱した。次いで、硬化性組成物4をMIBKに希釈してスピコート法により8μmの厚さに積層し、フォトマスクを使用して、光量10mW/cm²の紫外線を10秒間照射した。トリメチルベンゼンで現像し、120℃にて30分間加熱硬化させ、幅8μmのパ

ターンを形成した。更に、硬化性組成物 3 を M I B K で希釈してスピコート法により $20\mu\text{m}$ の厚さに積層し、光量 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を 20 秒間照射後、 120°C にて 30 分間加熱した。

従来の光導波路の作製は、「基板に下部クラッドとなる樹脂を塗布し、加熱乾燥などにより溶媒を除去する→コアとなる樹脂を塗布し、フォトリソ法によりレジストにマスクと紫外線露光を用いてパターンを形成し、酸素ガス中での反応性リアクティブイオンエッチングを行った後、レジストを除去することによりコアを形成する→上部クラッドとなる樹脂を塗布し、加熱や紫外線照射により硬化し、回路パターンを形成する」などの工程が必要であるが、本発明の光学材料用硬化性組成物を用いると、コアは直接露光により回路パターンの作製が可能となり、大幅に工程が簡略化できた。

10

【0056】

【発明の効果】

本発明によれば、屈折率制御性、通信波長における透明性、高分子材料のなかでも優れた加工性、耐熱性及び耐湿性に優れた光学材料用硬化性組成物を提供でき、これにより優れた性能を有する高分子光導波路を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

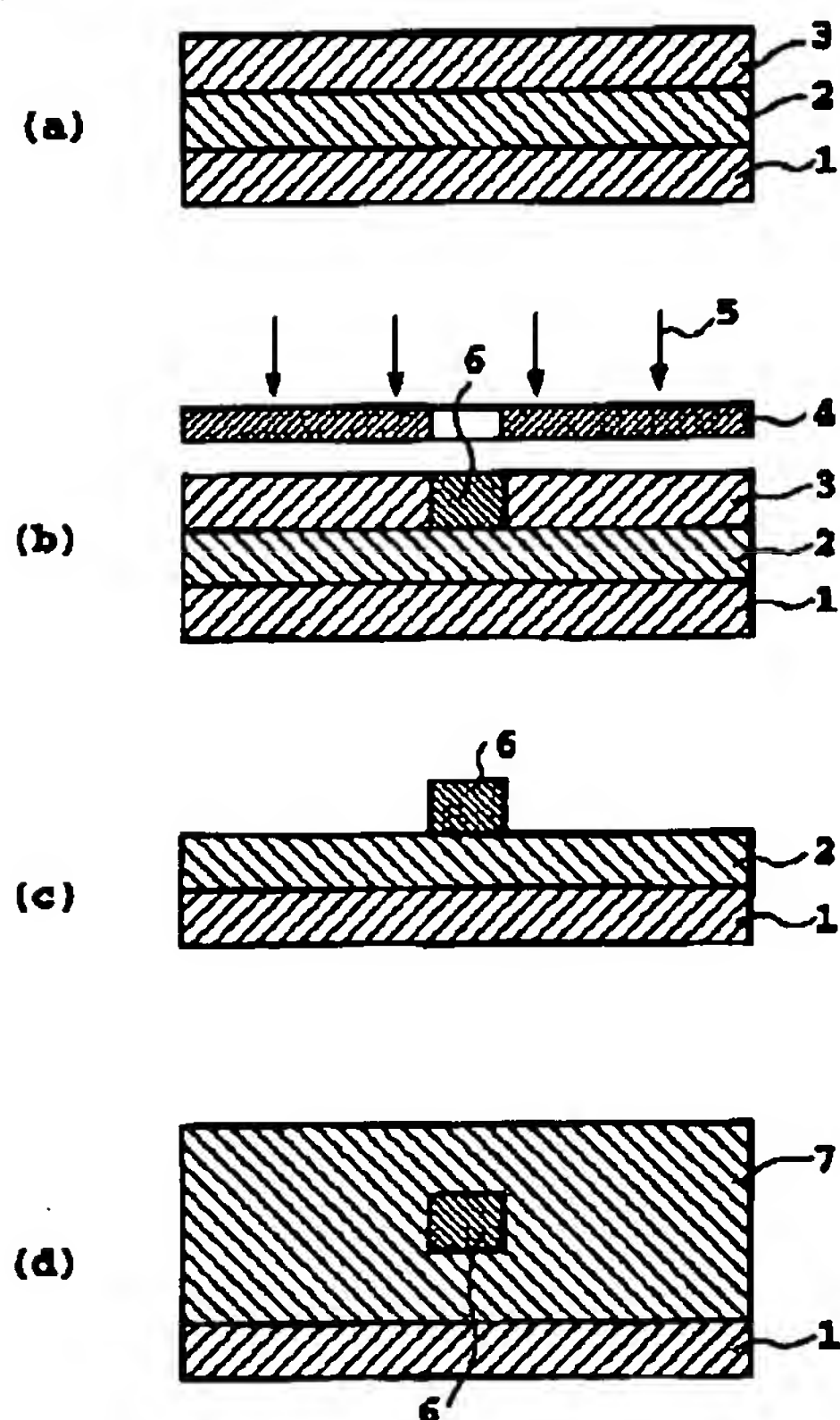
本発明の光導波路を形成する工程を示す概略断面図である

【符号の説明】

1 基板、2 クラッド部分形成用樹脂の層、3 コア部分形成用紫外線硬化組成物の層、4 マスク、5 UV光、6 コア部分、7 クラッド部分。

20

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成14年6月21日(2002.6.21)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項11

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項11】

請求項1～10いずれか一項に記載の光学材料用硬化性組成物を硬化させ形成した光導波路。

フロントページの続き

(74)代理人 100109287

弁理士 白石 泰三

(72)発明者 武捨 清

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内

(72)発明者 笠井 隆史

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内

(72)発明者 藤上 和生文

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H047 KA03 PA02 PA22 PA24 PA28 QA05 TA11

4J036 AK17 BA09 DC02 DC06 DC10 DC15 GA01 HA02 JA07 JA08